Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний МУК 4.1.2089—4.1.2097—06

Выпуск 48

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
И37
И37 **Измерение** концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Сборник методических указаний. Вып. 48.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—88 с.

1. Подготовлены: ГУ НИИ медицины труда РАМН (Л. Г. Макеева – руководитель, Г. В. Муравьева, Е. М. Малинина, Е. Н. Грицун, Н. Л. Гришечко, Г. Ф. Громова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26.06.06 № 20).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 02 августа 2006 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Редакторы Н. Е. Акопова, Н. В. Кожока
Верстка Г. И. Климова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 15.12.08
Формат 60x88/16 Тираж 500 экз. Печ. л. 5,5
Заказ

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Измерение массовых концентраций аммония нитрата с кальцием, магнием дикарбонатом (КАН) спектрофотометрическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2089—06 5
Измерение массовых концентраций возгонов каменноугольных смол и пеков (смолистых веществ) спектрально-флуоресцентным методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2090—06 13
Измерение массовых концентраций 1,1,2,3,4,4-гексафторбута-1,3-диена газохроматографическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2091—06 27
Измерение массовых концентраций 1,2-дихлор-2-йод-1,1,2-трифторэтана газохроматографическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2092—06 35
Измерение массовых концентраций 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана газохроматографическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2093—06 43
Измерение массовых концентраций 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолина (ацетонанил) фотометрическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2094—06 52
Измерение массовых концентраций 1,3,6,8-тетрааза-трицикло [6,2,1,1,3,6] додекана стереоизомера (дезигрина) спектрофотометрическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2095—06 61
Измерение массовых концентраций три(хлорэтил)фосфата в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии: МУК 4.1.2096—06 70
Измерение массовых концентраций 2-хлор-[(4-диметиламино-6-изопропилидениминоокси-1,3,5-триазин-2-ил) аминокарбонил]бензо-сульфамида (хлорсульфоксима) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2097—06 76
Приложение 1. Приведение объема воздуха к стандартным условиям 88
Приложение 2. Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям 87
Приложение 3. Указатель основных синонимов, технических, торговых и фирменных названий веществ 90

Введение

Сборник методических указаний «Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны» (выпуск 48) разработан с целью обеспечения контроля соответствия фактических концентраций вредных веществ их предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочным безопасным уровням воздействия (ОБУВ) и является обязательным при осуществлении санитарного контроля.

Включенные в данный сборник 9 методических указаний по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 ССБТ «Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования», ГОСТ Р 8.563—96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений», ГОСТ Р ИСО 5725—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» (части 1—6).

Методики выполнены с использованием современных методов исследования, метрологически аттестованы и дают возможность контролировать концентрации химических веществ на уровне и ниже их ПДК и ОБУВ в воздухе рабочей зоны, установленных в гигиенических нормативах ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны», ГН 2.2.5.1314—03 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» и дополнениях к ним.

Методические указания по измерению массовых концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны предназначены для учреждений Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также научно-исследовательских институтов и других заинтересованных министерств и ведомств.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
2 августа 2006 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций аммония нитрата с кальцием, магнием дикарбонатом (КАН) спектрофотометрическим методом в воздухе рабочей зоны

Методические указания
МУК 4.1.2089—06

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нем КАН методом спектрофотометрии в диапазоне массовых концентраций от 3,0 до 78,0 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула

$$NH_4NO_3 + CaMg(CO_3)_2$$

2.2. Эмпирическая формула: $N_2H_4O_3 + C_2CaMgO_6$.

2.3. Молекулярная масса: 264,45.

2.4. Регистрационный номер CAS отсутствует.

2.5. Физико-химические свойства.

КАН – гранулированный продукт без посторонних примесей, получаемый смешением 77 % сплава аммиачной селитры с 23 % доломита и дальнейшей грануляцией продукта. Температура разложения – 190 °С, температура самовоспламенения – 350 °С, растворим в воде.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. Токсикологическая характеристика.

КАН обладает слабым раздражающим действием на оболочки глаза и кожные покровы.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) КАН в воздухе рабочей зоны 6,0 мг/м^3.

3. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации аммония нитрата с кальцием, магнием дикарбонатом (КАН) в воздухе рабочей зоны, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, % при $P = 0,95$	Предел повторяемости, R, %, при $P = 0,95$
От 3,0 до 78 вкл.	4	4	11	11

4. Метод измерений

Измерения массовой концентрации КАН выполняют спектрофотометрическим методом.

Метод основан на образовании окрашенного в желто-бурый цвет соединения (йодида димеркураммония) при взаимодействии аммония нитрата с реактивом Несслера.

Измерение проводят при длине волны 470 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания КАН в анализируемом объеме пробы – 10 мкг.

Нижний предел измерения концентрации КАН в воздухе 3,0 мг/м^3 (при отборе 8 дм^3 воздуха).

Измерению мешает аммиак, но его влияние устраняется в процессе отбора пробы.

Измерению не мешают сульфаты, нитраты и карбонаты.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы/

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Спектрофотометр марки СФ-46, предел допустимого значения основной абсолютной погрешности измерения коэффициента пропускания – 1 %. Спектральный диапазон от 190 до 1 100 нм;	
Весы лабораторные общего назначения, модели ВЛР-200 с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные, 2-25-2, 2-100-2, 2-200-2 и 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки, 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-1-2-5 и 1-1-2-10	ГОСТ 29227—91
Аспиратор ПУ-4Э, предел дополнительной относительной погрешности канала измерения расхода ± 5 %	ТУ 4215-000-11696625—03
Бюксы, вместимостью 25 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Кюветы с толщиной оптического слоя 10 мм	ТУ 25-11-917—76
Стеклянные палочки	ГОСТ 25336—82
Фильтродержатель	ТУ 95-72-05—77
Пробирки колориметрические с притертыми пробками, вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Фильтры АФА-ХА-20	ТУ 95-743-80

5.2. Реактивы

КАН с содержанием основного вещества не менее 99,90 %	ТУ 2181-18-00206486—03
Реактив Несслера, марки чда	МРТУ 6-09-2089—77
Серная кислота, фиксанал (0,01н)	МРТУ 6-09-1678—64
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками и квалификацией, не хуже приведенных в разделе.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

6.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ должны соблюдаться требования противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91.

6.3. При выполнении измерений с использованием спектрофотометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или среднеспециальным образованием, имеющие навыки работы на спектрофотометре.

8. Условия измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят в нормальных условиях, при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84,0—106 кПа и относительной влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений на спектрофотометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку спектрофотометра, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. *Приготовление 0,01 н раствора серной кислоты.* Фиксанал серной кислоты количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ и доводят объем до метки дистиллированной водой.

9.1.2. *Приготовление основного стандартного раствора КАН с массовой концентрацией 1 мг/$см^3$.* Навеску 25 мг КАН переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, затем добавляют 0,01 н раствор серной кислоты и доводят объем до метки раствором серной кислоты.

Раствор устойчив в течение месяца.

9.1.3. *Приготовление рабочего, стандартного раствора с массовой концентрацией КАН 100 мкг/см^3.* В мерную колбу вместимостью 25 см^3 вносят 2,5 см^3 основного раствора КАН, затем добавляют 0,01 н раствор серной кислоты и доводят объем до метки раствором серной кислоты

Раствор устойчив в течение недели.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности растворов от массы КАН, устанавливают по 6 сериям растворов из 5 параллельных определений для каждой серии согласно табл. 2.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении КАН

Номер градуировочного раствора	Объем рабочего стандартного раствора КАН, см^3	Объем 0,01 н раствора серной кислоты, см^3	Концентрация КАН в градуировочном растворе, мкг/см^3	Содержание КАН в градуировочном растворе, мкг
1	0	5,0	0	0
2	0,1	4,9	2,0	10
3	0,4	4,6	8,0	40
4	0,8	4,2	16,0	80
5	1,0	4,0	20,0	100
6	2,0	3,0	40,0	200
7	2,6	2,4	52,0	260

Градуировочные растворы устойчивы в течение часа.

В подготовленные градуировочные растворы добавляют по 0,5 см^3 реактива Несслера и взбалтывают. Через 5—10 мин измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм при длине волны 470 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор № 1 по табл. 2).

Строят градуировочную характеристику: на ось ординат наносят значения оптической плотности градуировочных растворов, на ось абсцисс – соответствующие им значения содержания КАН в градуировочном растворе (мкг).

Проверка градуировочной характеристики проводится раз в три месяца или в случае использования новой партии реактивов и изменений условий анализа.

9.4. Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 2 дм^3/мин аспирируют на фильтр АФА-ХА-20, помещенный в фильтродержатель. При этом одновременно отбирают 2 параллельные пробы. Для измерения ½ ПДК КАН необходимо отобрать 8 дм^3 воздуха.

Отобранные пробы могут храниться в пробирках с притертыми пробками в течение месяца.

10. Выполнение измерения

Каждый фильтр с отобранной пробой помещают в бюксу, заливают 12 см^3 раствора серной кислоты (0,01 н) и оставляют на 10—15 мин, периодически помешивая стеклянной палочкой для лучшего растворения КАН.

Затем фильтр отжимают и удаляют. Для анализа отбирают 5 см^3 раствора. Далее анализ проводят аналогично градуировочным растворам. Степень десорбции КАН с фильтра 98 %.

Оптическую плотность анализируемого раствора пробы измеряют аналогично градуировочным растворам по отношению к раствору сравнения, который готовят одновременно и аналогично пробе, используя фильтр АФА-ХА-20.

Количественное определение содержания КАН (мкг) в анализируемом объеме раствора пробы проводят по предварительно построенной градуировочной характеристике.

11. Вычисление результатов измерения

11.1. Массовую концентрацию КАН в воздухе (C, мг/м^3) вычисляют по формуле (1):

$$C = \frac{а \cdot в}{б \cdot V}, \text{ где} \qquad (1)$$

$а$ – содержание КАН в анализируемом объеме раствора пробы, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

в – общий объем раствора, см^3;

б – объем раствора пробы, взятой для анализа, см^3;

V – объем воздуха, отобранного для анализа (дм^3) и приведенного к стандартным условиям (прилож. 1).

11.2. За результат измерений массовой концентрации КАН в воздухе рабочей зоны принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (2):

$$\frac{2 \cdot |\tilde{N}_1 - \tilde{N}_2| \cdot 100}{(\tilde{N}_1 + \tilde{N}_2)} \le r, \text{ где} \qquad (2)$$

C_1, C_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

r – значение предела повторяемости, %, (табл. 1).

11.3. Если условие (2) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной МВИ. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (3):

$$\frac{4 \cdot |\tilde{N}_{max} - \tilde{N}_{min}| \cdot 100}{(\tilde{N}_1 + \tilde{N}_2 + \tilde{N}_3 + \tilde{N}_4)} \le \tilde{N}R_{0,95}, \text{ где} \qquad (3)$$

C_{max}, C_{min} – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений, мг/м^3;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0{,}95$ и *n* – результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для $n = 4$

$$CR_{0,95} = 3{,}6 \cdot \sigma_r$$

Если условие (3) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

12. Оформление результатов анализа

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C_{ср} \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{ср}, \text{ при } P = 0{,}95, \text{ где}$$

$C_{ср}$ – среднее арифметическое значение результатов *n* определений, признанных приемлемыми (п.п. 11.2, 11.3), мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности, %, (табл. 1).

В случае если содержание КАН в воздухе рабочей зоны ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация КАН в воздухе рабочей зоны менее 3,0 мг/м^3 (более 78,0 мг/м^3)».

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Периодичность контроля стабильности результатов выполненных измерений регламентируется в руководстве по качеству лаборатории.

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п. 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Рекомендуется устанавливать контрольный период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в т. ч. проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 6 проб, включая отбор проб, требуется 2 ч.

Методические указания разработаны: НИЦ «ЭКОС», Москва (В. А. Смирнов).

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20 °С и давление 101,33 кПа) проводят по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot (273 + 20) \cdot Ð}{(273 + t) \cdot 101{,}33}$$, где

V_t – объем воздуха, отобранного для анализа, дм^3;

P – барометрическое давление, кПа (101,33 кПа = 760 мм рт. ст.);

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

Для удобства расчета V_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов (прилож. 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Приложение 3

Указатель основных синонимов, технических, торговых и фирменных названий веществ

стр.
1. Ацетонанил 51
2. Дезигрин 60
3. КАН 5
4. Смолистые вещества 13
5. Хлорсульфоксим 76

gost.e-ecolog.ru